



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08029379 A**(43) Date of publication of application: **02.02.96**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/406**(21) Application number: **08163910**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(22) Date of filing: **15.07.94**(72) Inventor: **YAJIMA TAMOTSU****(54) SENSOR FOR MEASURING QUANTITY OF  
HYDROGEN DISSOLVED IN MOLTEN METAL**

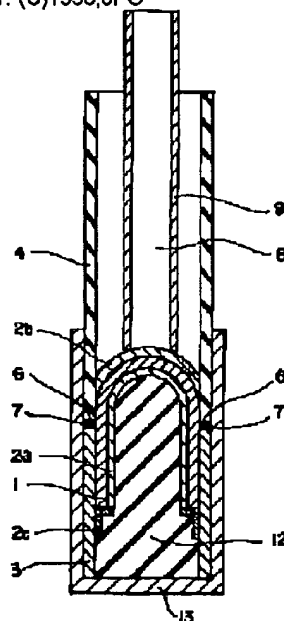
portion of the sleeve 3.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a sensor for measuring quantity of dissolved hydrogen capable of preventing corrosion of an electrode due to a floating material on the surface of molten metal, forming of an insulation film and deterioration of responsiveness of the sensor due to a film of oxide or non-oxide that may hinder hydrogen from moving between the sensor and the molten metal.

**CONSTITUTION:** A solid electrolyte member 1 is formed to be a pipe of which one end is closed with a proton-conductive ceramics or a glass. Porous electrodes 2a, 2b are provided on the outer and inner surfaces of the solid electrolyte member 1, respectively. A conductive sleeve 3 is fitted to an opening side of the solid electrolyte member 1. The sleeve 3 is filled with ceramic powder 12. A ceramic pipe 4 is fitted to a closed the side of the solid electrolyte member 1. A reference gas 8 is introduced into the inner section of the pipe 4 and a metallic pipe 9 that may become a lead of the electrode 2b is provided therein. A cap 13 formed out of aluminum foil or the like is attached to a tip



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-29379

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51)  $\text{In} \cdot \text{Cl}$

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/406

G 0 1 N 27/ 58

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-163910

(22) 出願日 平成6年(1994)7月15日

(71) 出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄  
鋼ビルディング

(72) 発明者 矢嶋 保

岐阜県可児郡御嵩町御嵩2192-345

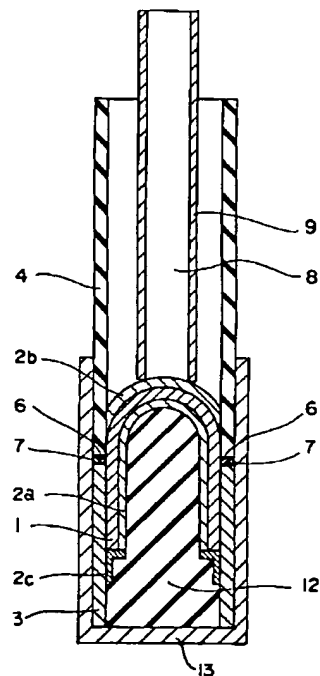
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 熔融金属中の水素溶解量測定用センサ

(57) 【要約】

【目的】 熔融金属の表面の浮遊物に起因する電極の腐食、絶縁膜の形成、センサと熔融金属との間の水素の移動を阻害する酸化物又は非酸化物の膜によるセンサの応答特性の劣化を回避できる水素溶解量測定用センサを提供する。

【構成】 固体電解質部材1はプロトン導電性セラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されている。この固体電解質部材1の内面及び外面には、夫々多孔質電極2a、2bが設けられている。この固体電解質部材1の開放端側には導電性スリーブ3が嵌合しており、このスリーブ3内にはセラミックス粉末12が充填されている。固体電解質物質1の閉塞端側にはセラミックス製パイプ4が嵌合しており、このパイプ4の内側には、基準ガス8を導入すると共に電極2bのリードとなる金属製パイプ9が配設されている。更に、スリーブ3の先端部には、アルミニウム箔等により形成されたキャップ13が取り付けられている。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極及び測定極と、前記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材に固定され前記測定極に接続した空間を形成するスリーブと、前記空間内に充填されたセラミックス粉末又はファイバーと、前記スリーブの先端部を塞ぐ金属製キャップと、を有し、前記金属製キャップは測定すべき熔融金属の温度で溶解する材料で形成されていることを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項2】 プロトン導電性を有する固体電解質材料により一端が閉塞された管状に形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材の外面上に設けられた基準極と、この基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材の内面上に設けられた測定極と、前記固体電解質部材の開放端側を嵌合するスリーブと、このスリーブ内に充填されたセラミックスの粉末又はファイバーと、前記スリーブの先端部を塞ぐ金属製キャップとを有し、前記金属製キャップは測定すべき熔融金属の温度で溶解する材料で形成されていることを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【請求項3】 前記金属製キャップは、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、チタン、マンガン及びニッケルからなる群から選択された少なくとも1種の金属又は合金により形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質部材を使用して熔融金属中の水素濃度を測定する熔融金属中の水素溶解量測定用センサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熔融金属中の水素濃度を測定する方法としては、以下に示す方法がある。

【0003】①イニシャルバブル法

先ず、熔融金属をサンプリングし、この熔融金属をヒーターを内蔵した測定室内に配置する。その後、前記測定室内を減圧状態にして熔融金属の表面から最初に気泡が発生したときの測定室内の温度及び圧力から水素量を算出する。

【0004】②減圧凝固法

サンプリングした熔融金属を減圧下で凝固させ、凝固後の試料内の気泡の状態観察、標準試料の比重との比較及び試料断面の気泡の状態から水素ガス量を求める。

【0005】③分圧平衡法

少量の不活性ガスを溶湯に注入しこれを循環させて、水素ガスが不活性ガス中に拡散し平衡状態になったところ

2

で前記不活性ガスを回収し、熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ又は質量分析器等で不活性ガス中の水素濃度を分析し、その分析結果及び熔融金属の温度から熔融金属中の水素濃度を求める。

【0006】④真空抽出法

熔融金属をサンプリングし、急冷して凝固させた試料を真空中で加熱して、試料から放出される水素ガスの量を熱伝導度式検出器、ガスクロマトグラフ、質量分析器又は赤外線分析器等を用いて定量する。

【0007】しかし、これらの従来の熔融金属中の水素濃度測定方法においては、測定に長時間を要するという欠点、測定精度が悪いという欠点又は高価な測定装置が必要であるという欠点等があり、いずれも実際の製造現場での水素溶解量の測定には適していない。

【0008】これらの問題点を解決すべく開発された測定方法に、プロトン導電性固体電解質を用いたガス濃淡電池式の水素センサがある。この種のセンサは、プロトン導電性を有する固体電解質からなる部材の一方の面側に多孔性導電体からなる基準極及びこの基準極に接触し濃淡電池の起電力の基準となる基準物質を配設し、他方の面に設けられた測定極を熔融金属に接触させて、基準極側の水素分圧と熔融金属中の水素濃度との間の水素活量の差によって生じる起電力から熔融金属中の水素濃度を検出するものである。このセンサは、熔融金属中の水素濃度を直接測定することが可能であり、応答速度が速く、高い精度を得ることができるという利点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のプロトン導電性固体電解質を用いたセンサは、センサを熔融金属中に浸漬するときに、熔融金属の表面に浮遊している酸化物、非酸化物、溶湯処理用のフラックス及びスラブ等の浮遊物がセンサの先端部に付着して、測定極表面が腐食されたり、又は測定極と熔融金属との間に絶縁膜が形成されて測定が不可能になることがある。また、センサと熔融金属との間の水素の移動が、センサ先端部に付着した前記酸化物又は非酸化物からなる拡散律速膜により阻害されて、センサの応答特性が劣化するという問題点がある。

【0010】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、熔融金属の表面の浮遊物に起因する電極の腐食、絶縁膜の形成、センサと熔融金属との間の水素の移動を阻害する酸化物又は非酸化物の膜によるセンサの応答特性の劣化を回避できる熔融金属中の水素溶解量測定用センサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、プロトン導電性を有する固体電解質材料により形成された固体電解質部材と、この固体電解質部材に設けられた基準極及び測定極と、前

記基準極に対して濃淡電池の起電力の基準を与える基準物質と、前記固体電解質部材に固定され前記測定極に接続した空間を形成するスリーブと、前記空間内に充填されたセラミックス粉末又はファイバーと、前記スリーブの先端部を塞ぐ金属製キャップと、を有し、前記金属製キャップは測定すべき熔融金属の温度で溶解する材料で形成されていることを特徴とする。

【0012】

【作用】本発明においては、固体電解質部材にスリーブが固定されており、このスリーブ内の空間にはセラミックスの粉末又はファイバーが充填されている。このスリーブ内に充填されたセラミックスの粉末又はファイバーによりスリーブ内に熔融金属が侵入することを防止し、スリーブ内のセラミックスの粉末又はファイバー間の隙間に存在するガス（気相）を測定極と熔融金属との間に介在させて、固体電解質部材と熔融金属とが直接接触することを防止する。これにより、測定極と熔融金属との接触による測定極の酸化を防止できる。

【0013】また、本実施例に係る水素溶解量測定用センサにおいては、スリーブの先端部に金属キャップが設けられている。センサを熔融金属に浸漬する際に、熔融金属の表面の浮遊物がこのキャップに付着するが、この金属キャップは測定すべき熔融金属の温度で溶解するので、キャップが熔融金属に溶解するのに伴ってキャップに付着した付着物はセンサから離れ、キャップが完全に熔融金属に溶解した後はセンサ先端部に前記付着物が存在しない。これにより、熔融金属とスリーブ内の気相との間に水素の移動を阻害する酸化物又は非酸化物の膜が介在することを防止でき、センサの応答特性の劣化を回避できると共に、センサ寿命が延びる。

【0014】なお、キャップは、測定対象の熔融金属の成分及び測定温度に応じて、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、チタン、マンガン及びニッケルからなる群から選択された金属又は合金により形成されたものであることが好ましい。即ち、測定対象の熔融金属にはAl、Mg及びZnの外に、Ti、Ni及びFe等の高融点金属が含まれている場合があるが、キャップは熔融金属の成分等に応じて前記金属又は合金により形成されており、熔融金属に溶解したときに熔融金属の組成に影響を与えないことが好ましい。

【0015】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して説明する。図1は本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。固体電解質部材1は、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ （但し、xは0～0.05）、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 、及び $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 等のようにプロトン導電性を有する組成のセラミックス又はガラスにより一端が閉塞された管状に形成されており、固体電解質部材1の内面及び外面には、夫々測定極及び基準極として、

例えば、Pt、Ni又は酸化物導電体等からなる多孔質電極2a、2bが焼き付け形成されている。

【0016】この固体電解質部材1の閉塞端側の端部にはセラミックス製パイプ4が嵌合しており、このパイプ4と固体電解質部材1とは無機接着剤により接合されている。また、固体電解質部材1とパイプ4との接合部分は、ガラスシール材6により気密的に封止されている。このガラスシール材6は、その熱膨張係数がセンサの使用温度域である300乃至1000℃における固体電解質部材1の熱膨張率に近く、更に流動点が前記センサの使用温度以上である緻密質ガラスからなるものであることが好ましい。

【0017】また、このガラスシール材6は、セラミックスからなるコーティング材7によりコーティングされている。このコーティング材7は、ガラスシール材6と熔融金属との反応を防ぐためのものである。

【0018】セラミックス製パイプ4の内側にはステンレスからなる金属製パイプ9が挿入されており、この金属製パイプ9の先端部分は多孔質電極2bに接合されている。この金属製パイプ9を介して、固体電解質部材1に、基準物質として、水素ガス分圧が一定に調整された基準ガス8を供給する。また、この金属製パイプ9は、多孔質電極2bに電氣的に接続されており、多孔質電極2bのリードとしても作用する。

【0019】一方、固体電解質部材1の開放端側には導電性スリーブ3が嵌合している。このスリーブ3は、使用条件下でフラックス又は熔融金属との反応性が低い材質により形成されている。例えば、この導電性スリーブ3は、黒鉛により形成されているか、又は黒鉛とアルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ジルコニウム、金属ホウ化物、金属炭化物若しくはその他の金属酸化物との混合物により形成されている。

【0020】このスリーブ3の内面の固体電解質部材1の開放端部の近傍には、多孔質電極2aに電氣的に接続された引出電極2cが設けられており、この引出電極2cを介して多孔質電極2aと導電性スリーブ3とは相互に電氣的に接続されている。また、固体電解質部材1及びスリーブ3の内側には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア又は炭化ケイ素等のセラミックス粉末12が充填されている。

【0021】スリーブ3の先端部には、金属製キャップ13が配設されており、このキャップ13によりスリーブ3の先端部は閉塞されている。このキャップ13は、例えば、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、チタン、マンガン及びニッケルからなる群から選択された少なくとも1種の金属又は合金により形成されている。なお、キャップ13の材質は、測定すべき熔融金属に応じて適宜設定される。即ち、キャップ13は測定時の温度で熔融金属に溶解可能であると共に、熔融金属の組成に影響を与えないように、その組成及び厚さ等が設

定される。また、キャップ13の側部は、セラミックス製パイプ4の周面まで延びている。

【0022】本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、スリーブ3側を熔融金属に浸漬する。このとき、熔融金属の表面には酸化物、非酸化物、熔融処理用フラックス及びスラグ等が浮遊しており、これらの浮遊物がキャップ表面に付着する。しかし、キャップ13が熔融金属に溶解するのに伴って、キャップ13の表面に付着した付着物はセンサから離脱する。従って、キャップ13が完全に溶解すると、センサの先端部と熔融金属との間に酸化物、非酸化物、熔融処理用フラックス及びスラグ等が介在することを回避できる。また、スリーブ3内にはセラミックス粉末が充填されているため、熔融金属がスリーブ3内に侵入することを防止でき、スリーブ3の内側がガス室となって、熔融金属と固体電解質部材1とが直接接触することを防止できる。更に、測定極である多孔質電極2aは、引出電極2c及び導電性スリーブ3を介して熔融金属に電気的に接続される。

【0023】次に、金属製パイプ9を介して固体電解質部材1の多孔質電極2b側に基準ガス8として所定濃度の水素又は水蒸気を含有するガスを供給する。そうすると、熔融金属と基準ガス8との水素活量の差により、固体電解質部材1の両側の多孔質電極2a、2bの間に起電力が発生する。この起電力を測定することにより、熔融金属中の水素濃度を測定する。この測定原理は、プロトン導電性固体電解質物質を用いたガス濃度電池の起電力を測定することにより行うものである。

【0024】プロトン導電性を示す固体電解質を用いるガス濃度電池式の水素センサは高温で安定に作動し、下記数式1で与えられる理論値に近い起電力を示す。

【0025】

【数1】

$$E = (RT/2F) \ln [P_{H_2}(1)/P_{H_2}(2)]$$
  
但し、Eは起電力(V)、Rは気体定数、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、 $P_{H_2}(1)$ 及び $P_{H_2}(2)$ は夫々測定極側及び基準極側の水素分圧である。

【0026】熔融金属中の水素濃度とその溶湯上の水素分圧との間には平衡関係が成り立ち、下記数式2のシーベルトの(Sieverts)の規則に従う。

【0027】

【数2】 $S = K (P_{H_2})^{1/2}$

但し、Sは水素の平衡溶解度、Kは定数、 $P_{H_2}$ は溶湯上の水素分圧である。

【0028】この数式2からわかるように、溶湯に接した気相中の水素分圧を測定できれば、溶湯中に溶解している水素濃度を求めることができる。

【0029】一般的に熔融金属中の水素濃度は、その溶湯と接した気相中の水素分圧と溶湯温度とに依存し、その水素分圧及び溶湯温度の依存性はシーベルト則とヘンリー(Henry)則に従う。このため、水素濃度Sは下記

数式3で表すことができる。

【0030】

【数3】

$$\log S = A - (B/T) + (1/2) \log (P_{H_2})$$

但し、A及びBは金属の組成に依存した定数である。

【0031】そこで、図1に示すセンサのスリーブ3側を熔融金属中に浸漬して、溶湯中の水素濃度を測定する。即ち、基準極と測定極との間に発生する起電力から、前記数式1を用いて水素分圧 $P_{H_2}$ を求め、この水素分圧を数式3に代入することにより、溶湯中の水素濃度Sを求めることができる。

【0032】例えば、熔融金属中にカーボンの棒を挿入して、このカーボンの棒と金属製パイプ9との間の電位差を測定し、その結果に基づいて熔融金属中の水素溶解量を検出することができる。

【0033】この場合に、本実施例においては、センサを熔融金属に浸漬する際にセンサ先端のキャップに付着した浮遊物がキャップが熔融金属に溶解するのに伴ってセンサから離脱するので、キャップが完全に熔融金属に溶解したときにはセンサ先端部と熔融金属との間に酸化物、非酸化物、フラックス又はスラグ等が介在しない。従って、これらの酸化物、非酸化物、フラックス又はスラグ等に起因するセンサの測定不能及び応答特性の劣化等を回避できる。また、スリーブ3内に充填されたセラミックス粉末12により、熔融金属と測定極である多孔質電極2aとが直接接触することを防止できるので、熔融金属との接触による多孔質電極2aの酸化を防止できる。従って、本実施例に係る水素溶解量測定用センサは、センサ寿命が長く、熔融金属中の水素溶解量を長期間に亘って測定することができる。更に、本実施例に係るセンサは、構造が簡単であり、起電力を測定するだけで溶湯中の水素溶解量を測定することができるので、測定装置の小型化が可能であり、実際の鋳造工程で使用するのに当たり、操作性が向上するという利点もある。

【0034】図2は本発明の第2の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。本実施例が第1の実施例と異なる点は、基準物質として固体基準物質18を使用した点にあり、その他の構成は基本的には第1の実施例と同様であるので、図2において図1と同一物には同一符号を付してその詳しい説明は省略する。

【0035】本実施例においては、固体電解質部材1の閉塞端側に嵌合するセラミックス製パイプ4の内側に、固体基準物質18として、例えば、磷酸アルミニウムと電子導電性酸化物との混合物又は金属と金属水素化物との混合物等が装入されている。これらの物質は、水素又は水蒸気活量が常に一定に維持されるという性質を有している。パイプ4の固体電解質部材1と反対側の端部には、アルミナセメント11及びセラミックス充填材14が外側からこの順で充填されており、固体基準物質18

はこれらのアルミナセメント11及び充填材14により密閉されている。なお、リード13は、基準極である多孔質電極2bに電氣的に接続され、固体基準物質18、充填材14及びアルミナセメント15を挿通して外部に導出されている。本実施例においても、第1の実施例と同様の効果を得ることができる。

【0036】以下、本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを実際に製造し、その初期応答特性を調べた結果について説明する。

【0037】先ず、ペロブスカイト型プロトン導電性酸化物である $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ （但し、 $x$ は0～0.05）により、一端が閉塞した管状の固体電解質部材1を形成した。そして、この固体電解質部材1の内側及び外側の面に、測定極及び基準極として、夫々多孔質Pt電極2a、2bを900℃の温度で焼き付けた。

【0038】次に、この固体電解質部材1の閉塞端側にアルミナ製のパイプ4（外径が6.5mm、内径が4.5mm、長さが500mm）をアルミナ質のセラミックス接着剤を用いて固定し、その接着部分をガラスシール材6で気密的にシールした。更に、このガスシール材6をアルミナ質のセラミックスコーティング材7により被覆した。また、固体電解質部材1の開放端側にカーボン製の導電性スリーブ3を嵌合して固定した。そして、このスリーブ3の内側の面に、多孔質電極2aに電氣的に接触する引出電極2cを形成した。

【0039】その後、固体電解質部材1の内側に、熔融金属の侵入を防ぐためのセラミックス粉末12として、アルミナ粉末を充填した。また、スリーブ3の先端部には、アルミニウム箔により形成したキャップ13を取り付けた。

【0040】次いで、アルミナ製のパイプ4の内側にステンレス製のパイプ9を挿入し、このパイプ9の先端部を多孔質電極2bに電氣的に接触させて固定した。

【0041】このようにして製造したセンサを、黒鉛ろつば内で溶解した温度が700℃のアルミニウム合金中に挿入し、センサの起電力応答を測定した。測定時には、ステンレス製パイプ9を介して基準極側に1体積%の水素を含んだアルゴンガスを導入した。また、熔融金属中の水素濃度は、黒鉛ろつば内で溶解したアルミニウム合金上の気相の水素ガス濃度を変化させることにより調整した。更に、熔融金属中にカーボン製の棒を挿入し、このカーボン棒とステンレス製のパイプ9との間の電位差を測定することにより、固体電解質部材1の基準極と測定極との間の起電力測定を行った。なお、熔融金属中の温度は、クロメル-アルメル熱電対（K熱電対）にて測定した。

【0042】その結果、本発明に係るセンサは、熔融金

属にセンサを挿入し測定を開始したときの初期特性の急激な劣化を回避でき、センサの応答特性も良好であった。また、溶湯表面にフラックス成分が浮遊している場合にも、電極部が短時間で劣化することがなく、キャップが設けられていないセンサに比して、センサ寿命が著しく延びた。

【0043】なお、上述の実施例においては、いずれも固体電解質部材に予めセラミックス製パイプが取り付けられている場合について説明したが、使用時に固体電解質部材にセラミックス製パイプを無機接着剤により固定してもよい。この場合は、固体電解質部材とセラミックス製パイプとの接合部を封止するシール材として、その軟化点がセンサの使用温度以下であり、流動点がセンサの使用温度以上の緻密質ガラスシール材を使用することが好ましい。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサは、スリーブの先端部が金属製キャップにより塞がれており、熔融金属の温度で前記キャップが溶解するので、センサを熔融金属中に浸漬する際に熔融金属の表面に浮遊している酸化物、非酸化物、フラックス及びスラグ等がセンサ先端部に付着しても、前記キャップが熔融金属に溶解するのに伴って前記酸化物、非酸化物、フラックス及びスラグ等はセンサ先端部から離脱する。従って、本発明に係る水素溶解量測定用センサは、酸化物、非酸化物、フラックス及びスラグ等によるセンサの初期特性の著しい劣化及び応答特性の劣化を回避でき、センサ寿命が長く、熔融金属中の水素溶解量を長期間に亘って測定することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

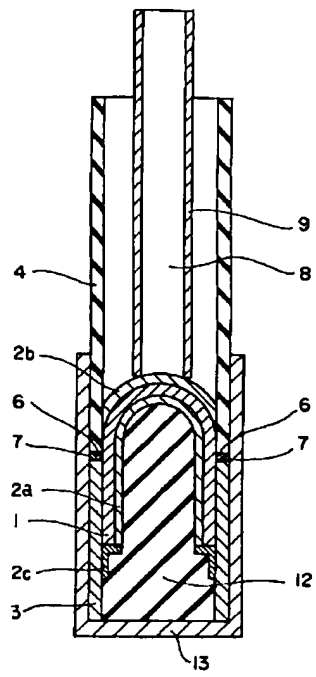
【図1】本発明の第1の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例に係る熔融金属中の水素溶解量測定用センサを示す断面図である。

【符号の説明】

- 1；固体電解質部材
- 2a、2b；多孔質電極
- 3；スリーブ
- 4；セラミックス製パイプ
- 6；ガラスシール材
- 7；コーティング材
- 8；基準ガス
- 9；金属製パイプ
- 12；セラミックス粉末
- 13；金属製キャップ
- 18；固体基準物質

【図1】



【図2】

